

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019356

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-432621
Filing date: 26 December 2003 (26.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

10.3.2005

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月26日
Date of Application:

出願番号 特願2003-432621
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

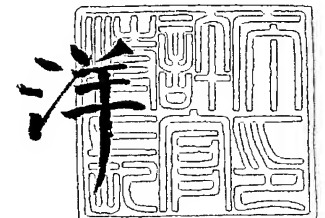
JP2003-432621

出願人 三菱化学株式会社
Applicant(s): 大日本印刷株式会社

2005年 4月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 J10899
【提出日】 平成15年12月26日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 B32B 27/00
B05D 7/24

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 藤森 尚美

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 世古 敏也

【発明者】
【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 三菱化学株式会社内
【氏名】 山田 勝彦

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 向井 峰夫

【発明者】
【住所又は居所】 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内
【氏名】 椎名 徳之

【特許出願人】
【識別番号】 000005968
【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【特許出願人】
【識別番号】 000002897
【氏名又は名称】 大日本印刷株式会社

【代理人】
【識別番号】 100068065
【弁理士】
【氏名又は名称】 長谷川 一

【選任した代理人】
【識別番号】 100077436
【弁理士】
【氏名又は名称】 松田 寿美子

【選任した代理人】
【識別番号】 100077078
【弁理士】
【氏名又は名称】 近藤 久美

【選任した代理人】
【識別番号】 100082186
【弁理士】
【氏名又は名称】 南野 雅明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010102
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9807571
【包括委任状番号】 9807574
【包括委任状番号】 9807573
【包括委任状番号】 0009029

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

少なくとも支持体である紙と、電離放射線硬化膜の層構成を有し、且つ該硬化膜にエンボスが施されていることを特徴とする合成皮革製造用エンボス付き離型紙において、該硬化膜は、イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有して且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物との反応生成物であって、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含むコーティング材料を電離放射線により硬化させたものであるエンボス付き離型紙。

【請求項 2】

少なくとも支持体である紙と、電離放射線硬化膜の層構成を有し、且つ該硬化膜にエンボスが施されていることを特徴とする合成皮革製造用エンボス付き離型紙において、該硬化膜は、イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有して且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物と、(メタ)アクリロイル基を有しておらず且つイソシアネート基と反応し得る化合物との反応生成物であって、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含むコーティング材料を電離放射線により硬化させたものであるエンボス付き離型紙。

【請求項 3】

前記コーティング材料に造膜性を有する樹脂を1～70重量%含む請求項1又は2に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 4】

前記コーティング材料にシリコン化合物を0.5～20重量%含む請求項1又は2に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 5】

前記支持体の表面に無機顔料及び造膜性を有する樹脂から成る目止め層が施されている請求項1～4のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 6】

電離放射線硬化膜層が2層以上の構成を有する請求項1～5のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 7】

2層以上の電離放射線硬化膜層の少なくとも1層に無機顔料を0.5～50重量%含む請求項6に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 8】

最下層となる電離放射線硬化膜層に無機顔料を0.5～50重量%含む請求項6又は7に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 9】

2層以上の電離放射線硬化膜層の少なくとも1層にシリコン化合物を0.5～20重量%含む請求項6～8のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 10】

最上層となる電離放射線硬化膜層にシリコン化合物を0.5～20重量%含む請求項6～9のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 11】

2層以上の電離放射線硬化膜層において、最下層となる電離放射線硬化膜層に無機顔料を0.5～50重量%含み、最上層となる電離放射線硬化膜層にシリコン化合物を0.5～20重量%含む請求項6～10のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 12】

2層以上の電離放射線硬化膜層において、最下層となる電離放射線硬化膜層に無機顔料を0.5～50重量%含み、各電離放射線硬化膜層にシリコン化合物を0.5～20重量%含む請求項6～11のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 13】

支持体の紙が中性紙である請求項1～12のいずれか1項に記載のエンボス付き離型紙

。

【請求項 14】

支持体の紙がエンボス加工されている請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載のエンボス付き離型紙。

【請求項 15】

コーティング材料の軟化点が 40℃以上であり、該コーティング材料の固形分 100 重量部に対して 10～1000 重量部の溶剤で希釈した塗工液を、乾燥後の塗工量が 1～40 g/m²となるように支持体の表面に塗工し、溶剤を蒸発乾燥させ、乾燥塗膜に、或いは支持体と乾燥塗膜に同時にエンボス加工を行った後、電離放射線を照射して電離放射線硬化膜を形成する工程からなる請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載のエンボス付き離型紙の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】エンボス付き離型紙及びその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はエンボス付き離型紙及びその製造方法に関する。詳しくは特定組成の電離放射線硬化性のコーティング材料を用いたエンボス付き離型紙に関する。この離型紙はエンボス加工性、耐熱性、剥離性に優れた工程離型紙として合成皮革の製造に有用である。

【背景技術】

【0002】

従来から、合成皮革の工程紙としてエンボス付き離型紙が用いられており、合成皮革の素材としては、ポリウレタン（PU）、塩化ビニル（PVC）、PUとPVCの組合わせなどが知られている。PUレザーの製造方法としては、例えば、離型紙上にペースト状の表皮層用PU樹脂を塗工し、110～140℃の温度で乾燥、固化させた後、2液反応型PU系接着剤で基布と貼り合わせて、50～70℃の熟成室内で2～3日反応させた後に、離型紙を剥がしてPUレザーを製造する方法がある。これらのPU樹脂は、有機溶剤溶解タイプが一般的であるが、最近は環境問題から水性タイプも使われるようになってきており、その場合には、150～180℃の高温で乾燥を行うこともある。また、PVCレザーの製造方法としては、離型紙上にPVCゾルを塗工し、200～250℃で加熱、ゲル化させた後、PVC発泡層を形成して基布と貼り合わせ、その後、離型紙を剥がしてPVCレザーを製造する方法がある。更に、PUとPVCを組合わせたレザー（セミ合皮）の製造方法としては、離型紙上にペースト状の表皮層用PU樹脂を塗工し、乾燥、固化させた後、PVC発泡層を形成して基布と貼り合わせ、その後、離型紙を剥がして製造する方法がある。更にこれらの合成皮革を天然皮に貼り合せたスプリットレザーも知られている。

【0003】

PVCレザー、セミ合皮用には、シリコン樹脂をコーティングし、さらにエンボス加工により凹凸柄が入れた離型紙が多く用いられており、加工時の220℃の温度にも用いられているが、エンボス賦型性が悪く、艶ムラも起き易い欠点があり、繰返し使用もほとんどできない。

【0004】

PUレザー用は、PVCレザーに比較して製膜温度が低いため、ポリプロピレンや4-メチルー1-ペンテン等の熱可塑性樹脂を押出しコーティングして、さらにエンボス加工された離型紙が用いられ、エンボス賦型性に優れ、2液PUの加工においても剥離に問題はなく、繰返し使用にも優れるが、熱可塑性樹脂のため耐熱性には限界があった。熱可塑性樹脂を押出しコーティングした離型紙は、PVCレザー、セミ合皮用には一部でしか使われておらず、PVCレザー、PUレザーの両方に使用できる離型紙はなかった。

【0005】

最近では、イソデシルアクリレートのような電子線硬化性樹脂を用いエンボス柄をキャストティングしたものが、エンボス賦型性に優れしかも耐熱性に優れるため、PU、PVCのいずれにも使用されるようになった（特許文献1参照）。しかし、このタイプの欠点として、2液反応型PUに使われる硬化剤のイソシアネートが離型紙表面と反応して、剥離が困難となる欠点がある。また、電子線照射により紙の強度劣化が起きて繰返し使用の耐久性が低下し、樹脂の塗工量も40～150 g/m²と多いためコストも非常に高くなる。

【0006】

また、エポキシアクリレート樹脂のようなエチレン性不飽和結合を有する化合物を主成分とし、常温で固体状の樹脂を紙に塗工して未硬化の塗膜を形成しエンボス加工後、電離放射線を照射して硬化させた離型紙も提案されたが、同様に2液PU材料を剥離することが容易ではなく、実用化されていない（特許文献2参照）。

【0007】

さらに、これら、耐熱性、2液PU剥離性を改善するためにアクリロイル基を有するシ

リコーン樹脂を用いる方法も提案されているが、材料が高価であるばかりでなく剥離性や加工性に劣り、未だ実用に至っていない（特許文献3、4参照）。

【0008】

【特許文献1】特公昭63-2780号公報

【特許文献2】特公昭64-10626号公報

【特許文献3】特開平5-269931号公報

【特許文献4】特開2001-62958号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

以上より、耐熱性があり、2液接着剤に対しても剥離が容易であり、即ちあらゆる合成皮革材料の加工に適用できて、繰返し剥離性、エンボス賦型性に優れ、安価なエンボス付き離型紙の開発が急務となっており、鋭意検討した結果、本発明者らはこれら課題を解決するに至った。

【課題を解決するための手段】

【0010】

即ち、本発明の要旨とするところは、少なくとも支持体である紙と、電離放射線硬化膜の層構成を有し、且つ該硬化膜にエンボスが施されていることを特徴とする合成皮革製造用エンボス付き離型紙において、該硬化膜は、イソシアネート化合物と、（メタ）アクリロイル基を有して且つイソシアネート化合物と反応し得る（メタ）アクリル化合物との反応生成物であって、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含むコーティング材料を電離放射線により硬化させたものであるエンボス付き離型紙に存する。

【0011】

また、本発明の他の要旨は、少なくとも支持体である紙と、電離放射線硬化膜の層構成を有し、且つ該硬化膜にエンボスが施されていることを特徴とする合成皮革製造用エンボス付き離型紙において、該硬化膜は、イソシアネート化合物と、（メタ）アクリロイル基を有して且つイソシアネート化合物と反応し得る（メタ）アクリル化合物と、（メタ）アクリロイル基を有しておらず且つイソシアネート基と反応し得る化合物との反応生成物であって、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含むコーティング材料を電離放射線により硬化させたものであるエンボス付き離型紙に存する。

【0012】

更に、本発明は、前記コーティング材料に造膜性を有する樹脂を1～70重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0013】

更に、本発明は、前記コーティング材料にシリコン化合物を0.5～20重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0014】

更に、本発明は、前記支持体の表面に無機顔料及び造膜性を有する樹脂から成る目止め層が施されているエンボス付き離型紙に存する。

【0015】

更に、本発明は、電離放射線硬化膜層が2層以上の構成を有するエンボス付き離型紙に存する。

【0016】

更に、本発明は、2層以上の電離放射線硬化膜層の少なくとも1層に無機顔料を0.5～50重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0017】

更に、本発明は、最下層となる電離放射線硬化膜層に無機顔料を0.5～50重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0018】

更に、本発明は、2層以上の電離放射線硬化膜層の少なくとも1層にシリコン化合物

を 0.5～20 重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0019】

更に、本発明は、最上層となる電離放射線硬化膜層にシリコン化合物を 0.5～20 重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0020】

更に、本発明は、2層以上の電離放射線硬化膜層において、最下層となる電離放射線硬化膜層に無機顔料を 0.5～50 重量%含み、最上層となる電離放射線硬化膜層にシリコン化合物を 0.5～20 重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0021】

更に、本発明は、2層以上の電離放射線硬化膜層において、最下層となる電離放射線硬化膜層に無機顔料を 0.5～50 重量%含み、各電離放射線硬化膜層にシリコン化合物を 0.5～20 重量%含むエンボス付き離型紙に存する。

【0022】

更に、本発明は、支持体の紙が中性紙であるエンボス付き離型紙に存する。

【0023】

更に、本発明は、支持体の紙がエンボス加工されているエンボス付き離型紙に存する。

【0024】

更に、本発明は、コーティング材料の軟化点が 40℃以上であり、該コーティング材料の固形分 100 重量部に対して 10～1000 重量部の溶剤で希釈した塗工液を、乾燥後の塗工量が 1～40 g/m²となるように支持体の表面に塗工し、溶剤を蒸発乾燥させ、支持体と乾燥塗膜に同時にエンボス加工を行った後、電離放射線を照射して電離放射線硬化膜を形成する工程からなるエンボス付き離型紙の製造方法に存する。

【発明の効果】

【0025】

耐熱性があり、2液接着剤に対しても剥離が容易であり、即ちあらゆる合成皮革材料の加工に適用できて、繰返し剥離性、エンボス賦型性に優れ、安価なエンボス付き離型紙が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明に使用するコーティング材料について、以下詳細に説明する。

【0027】

本発明で用いるコーティング材料は、イソシアネート化合物と、(メタ)アクリロイル基を有していて且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物との反応生成物であって、軟化点が 40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含有する組成物である。

。

【0028】

なお、本明細書において(メタ)アクリロイル基とはアクリロイル基及び/又はメタクリロイル基を意味し、(メタ)アクリル化合物とはアクリル化合物及び/又はメタクリル化合物を意味し、(メタ)アクリレートとはアクリレート及び/又はメタクリレートを意味し、(メタ)アクリル酸とはアクリル酸及び/又はメタクリル酸を意味する。

【0029】

本発明で用いるイソシアネート化合物とは、少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物であり、好ましくは2個以上のイソシアネート基を有する化合物である。例えば、フェニルイソシアネート、キシリルイソシアネート、ナフチルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンメチルエステルジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)等の脂環族イソシアネート、トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレン-1,5'-ジイソシアネート等の芳香族イソシアネート、さらには、トリレンジイソシアネートの三量体や、トリレンジイソシアネートと活性水素化合物、例えばト

リメチロールプロパンとの3:1(モル比)の反応生成物などを用いることができる。また、好ましくは非芳香族性炭化水素環に結合したイソシアネート基を有する化合物、いわゆる脂環式イソシアネート化合物の三量体や活性水素化合物との反応生成物などを用いる。脂環式イソシアネート化合物としては、市場で入手し易いイソホロンジイソシアネートを用いるのが好ましいが、水添トリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどを用いることもできる。

【0030】

イソホロンジイソシアネートの三量体や、イソホロンジイソシアネートとトリメチロールプロパンとの3:1(モル比)の反応生成物は、本発明で用いるイソシアネート化合物として好ましく、中でもイソホロンジイソシアネートの三量体は更に好ましい。イソシアネート化合物はいくつか併用してもよい。

【0031】

(メタ)アクリロイル基を有していて且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物としては、水酸基及び／又はカルボキシル基を有する(メタ)アクリル化合物が挙げられる。以下、「(メタ)アクリロイル基を有していて且つイソシアネート化合物と反応し得る(メタ)アクリル化合物」を「特定(メタ)アクリル化合物」と略称することができる。

【0032】

イソシアネート化合物と、水酸基を有する特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物は通常「ウレタンアクリレート」と呼称される。また、イソシアネート化合物と、カルボキシル基を有する特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物は、アミド基を介して重合性の(メタ)アクリロイル基が結合した構造の化合物となる。以下、これらにつき説明する。

【0033】

水酸基を有する特定(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸とポリヒドロキシ化合物との反応生成物であるヒドロキシエステルが代表的な化合物である。更にはこのヒドロキシエステルの水酸基に、エチレンオキシドやプロピレンオキシド、カプロラクトン等を付加させた化合物などが挙げられる。更にはこのヒドロキシエステルの水酸基の一部をモノカルボン酸によりエステル化した化合物も挙げられる。

【0034】

そのいくつかを例示すると、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート等のヒドロキシ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、更にはこれらのカプロラクトン付加物、エチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物、エチレンオキシド・プロピレンオキシド付加物などが挙げられる。

【0035】

また、エポキシアクリレートの水酸基を利用することもできる。具体的な化合物としては、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル等の1分子中に2個のエポキシを有する化合物とアクリル酸とを反応させて得られるエポキシアクリレートを挙げることができる。これらの成分は、1分子中に2個の(メタ)アクリロイル基を有するので架橋密度を向上させる作用もある。

【0036】

カルボキシル基を有する特定(メタ)アクリル化合物としては、(メタ)アクリル酸そのものや、上記のヒドロキシ(メタ)アクリレートに、カルボン酸無水物、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸などを反応させた

化合物などが挙げられる。

【0037】

そのいくつかを例示すると、ペンタエリスリトールトリアクリレートコハク酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートコハク酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートマレイン酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートマレイン酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸モノエステル、ジペンタエリスリトールトリアクリレートフタル酸モノエステル、ペンタエリスリトールトリアクリレートテトラヒドロフタル酸モノエステル、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートテトラヒドロフタル酸モノエステル等が挙げられる。

【0038】

イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応に際しては、イソシアネート化合物と反応し得る他の活性水素化合物を併用することもできる。即ち、(メタ)アクリロイル基を有しておらず且つイソシアネート基と反応し得る化合物を併用するものであり、請求項2に対応する実施態様である。

【0039】

このような活性水素化合物を目的に応じて選択し併用すると、得られる硬化性組成物の軟化点が高くなったり、最終的に得られる硬化塗膜の可撓性が増加する。このような活性水素含有化合物としては通常は水酸基含有化合物が用いられるが、アミノ基含有化合物やカルボキシル基含有化合物などを用いることもできる。

【0040】

水酸基含有化合物としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、2-ヒドロキシエチル-1, 6-ヘキサンジオール、1, 2, 4-ブタントリオール、エリスリトール、ソルビトール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の3個以上の水酸基を有する多価アルコール類; エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 3, 5-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、キシリレングリコール、ビスヒドロキシエトキシベンゼン等の芳香族グリコールなどが用いられる。

【0041】

また、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリアクリルポリオール等の高分子量ポリオールを用いることもできる。ポリエーテルポリオールとしては、ビスフェノールAやエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の3個以上の水酸基を有するポリオール類、或いは、エチレンジアミン、トルエンジアミン等のポリアミン類に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを付加重合させたもの及びテトラヒドロフランを開環重合して得られるポリテトラメチレンエーテルグリコール等が挙げられる。

【0042】

ポリエステルポリオールとしては、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸等のジカルボン酸、又はトリメリット酸、ピロメリット酸等のトリもしくはテ

トラカルボン酸などのカルボン酸類と、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等のジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のトリオール、又はビスフェノールA、ビスフェノールF等の芳香族系ポリヒドロキシ化合物との重縮合反応によって得られるものが挙げられる。

【0043】

ポリエーテルエステルポリオールとしては、ポリエステルグリコールにアルキレンオキシドを反応させたものや、エーテル基含有ジオール又はそれと他のグリコールとの混合物に、前記のジカルボン酸又はそれらの無水物を反応させたもの、例えばポリ(ポリテトラメチレンエーテル) アジペートなどが挙げられる。ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールとジメチル、ジエチル等のジアルキルカーボネートの脱アルコール縮合反応、多価アルコールとジフェニルカーボネートの脱フェノール縮合反応、多価アルコールとエチレンカーボネートの脱エチレングリコール縮合反応等で得られるポリカーボネートポリオールが挙げられる。この縮合反応に使用される多価アルコールとしては、例えば、1, 6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2, 2-ジエチルプロパンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族ジオール、あるいは、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ジオールを挙げることができる。

【0044】

また、アミノ基含有化合物(アミン化合物)としては、ヘキサメチレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、N, N-ジメチルエチレンジアミン等が挙げられる。また、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミノアルコールも活性水素含有化合物として用いることができる。

【0045】

また、カルボキシル基含有化合物(有機カルボン酸)としては、ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、アジピン酸、セバチン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等が挙げられる。

【0046】

これらの特定(メタ)アクリル化合物以外の活性水素化合物は、イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応生成物の特性を損わないように、特定(メタ)アクリル化合物の反応性基に対する活性水素化合物の反応性基のモル比が50%以下、特に40%以下となるように用いるのが好ましい。

【0047】

イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物との反応は、好ましくは溶媒を用いて行う。溶媒を用いることにより反応の制御が容易となり、かつ反応生成物の粘度を調節できる。溶媒としてはこの種の反応に常用の不活性溶媒、たとえばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒などが用いられる。

【0048】

反応は反応生成液中における反応生成物の濃度が30~80重量%となるように溶媒に反応原料を加え、必要であれば反応原料に対して0.01~0.1重量%の有機錫系触媒の存在下で50~80℃で反応させればよい。イソシアネート化合物と特定(メタ)アクリル化合物及び場合により併用される他の活性水素化合物との仕込比率は、イソシアネー

ト化合物のイソシアネート基 1 モルに対し、これと反応し得る特定（メタ）アクリル化合物及び他の活性水素化合物の官能基が 0.5 モル以上、特に 1 モル以上となるようにするのが好ましい。反応時間は通常 3～8 時間程度であるが、分析により反応生成液中のイソシアネート基の含有量を追跡し、これが目標値に達した時点で反応を停止させるのが好ましい。

【0049】

本発明の電離放射線硬化性組成物としては、このようにして調製されたイソシアネート化合物と特定（メタ）アクリル化合物との反応生成物であって、軟化点が 40℃ 以上のものを用いるが、好ましくは 50℃ 以上、さらに好ましくは 60℃ 以上である。電離放射線硬化性組成物の軟化点が 40℃ より低いと、硬化前の塗膜にブロッキングを生じたり、エンボス賦型性が不良となる。

【0050】

なお、本発明に規定する軟化点の測定は、反応生成物から溶媒を除いたものについて、下記により測定する。

【0051】

使用機器：レオメトリックス社製 ARES-2KFR T NI

測定モード：動的粘弾性の温度依存性試験、25mm パラレルプレート

測定温度範囲：-50～150℃

振動周波数：1rad/秒

上記により測定した場合において、熔融粘度が 5000Pa・秒となる温度を軟化点とする。

【0052】

また、本発明の電離放射線硬化性組成物中の（メタ）アクリル基は、オレフィン性二重結合（ $-C=C-$ ）の分子量を 24 と計算して、5 重量% 以上が好ましく、さらに好ましくは 10 重量% 以上である。（メタ）アクリル基含有量が少ないと、電離放射線硬化後の架橋密度が低下し、耐溶剤性、耐熱性等が不足し、剥離不良、塩ビ製膜時の賦型ダレなどが発生する。

【0053】

なお、オレフィン性二重結合の含有量は、IR、NMR 等により測定されるものであるが、製造工程が既知の場合は仕込み量から計算によっても求められる。

【0054】

本発明で用いられるコーティング材料は、イソシアネート化合物と特定（メタ）アクリル化合物との反応生成物それ自体 100% で使用してもよいが、該反応生成物の硬化特性を改質するために、任意成分として、造膜性を有する樹脂、シリコン化合物、無機顔料などを含有させてもよい。

【0055】

造膜性を有する樹脂としては、メタクリル樹脂、塩素化ポリプロピレン、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタールなどを用いることができる。また、これらの造膜性を有する樹脂は、反応性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。反応性基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アミノ基、メルカプト基、エポキシ基、カルボキシ基、フェノール基、ヒドロキシ基等が挙げられる。基材への密着性、製膜性などからメタクリル樹脂が好ましいが、エンボス加工性の観点からガラス転移温度（ T_g ）が 40℃ 以上のメタクリル樹脂が好ましく、さらには T_g が 50℃ 以上が好ましく、通常メタクリル系化合物の他に無水マレイン酸、メタクリル酸、スチレン、ヒドロキシエチルメタクリレート、マレイミド基含有メタクリレート、イソボルニル基含有メタクリレート等を共重合成分として使用することもできる。

【0056】

造膜性を有する樹脂の使用量は、コーティング材料中の含有量として通常 70 重量% 以下、好ましくは 1～70 重量%、さらに好ましくは 20～60 重量% である。造膜性を有

する樹脂が70重量%を超える場合、すなわち電離放射線硬化性組成物が30重量%より少ないと電離放射線硬化後の耐熱性が不十分となる。造膜性を有する樹脂を適量配合することにより、基材への密着性、造膜性等が改良される効果がある。

【0057】

本発明で用いるシリコン化合物は、反応性であっても非反応性であってもよい。反応性シリコン化合物としては、(メタ)アクリロイル変性、ビニル変性、アミノ変性、メルカプト変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、フェノール変性、アルコール変性のシリコン化合物が挙げられる。

【0058】

具体的な化合物としては、(メタ)アクリロイル変性シリコンとしては、X-22-164B、X-22-164C(信越化学工業社製)、FM-0711、FM-0721、FM-0725(チッソ社製)、ビニル変性シリコンとしては、XF40-A1987(東芝シリコン社製)、アミノ変性シリコンとしては、TSF4700、TSF4702、TSF4705(東芝シリコン社製)、X-22-161AS、KF393、KF864(信越化学工業社製)、BY16-208、SF8417(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、メルカプト変性シリコンとしては、X-22-167B、KF-2001(信越化学工業社製)、エポキシ変性シリコンとしては、YF3965、TSF4730(東芝シリコン社製)、KF105、X-22-169AS(信越化学工業社製)、SF8421、SF8413(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、カルボキシル変性シリコンとしては、TSF4770、XF-A9248(東芝シリコン社製)、X-22-162A、X-22-3701E(信越化学工業社製)、SF8418、BY16-750(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、フェノール変性シリコンとしては、X-22-165B(信越化学工業社製)、BY16-752、BY16-150C(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、アルコール変性シリコンとしては、TSF4750、TSF4751(東芝シリコン社製)、BY16-848、BY16-201(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、FM-4411、FM-4425、FM-0411、FM-0425、FM-DA21(チッソ社製)等が挙げられる。

【0059】

また、これらの反応性シリコンを用いて合成したシリコン化合物を用いても良い。合成したシリコン化合物にはさらに反応性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。反応性シリコンを用いて合成するシリコン化合物としては、(メタ)アクリロイル変性シリコンを用いたシリコン変性(メタ)アクリルポリマーおよびシリコン変性(メタ)アクリレート、エポキシ変性シリコンを用いたシリコン変性エポキシアクリレート、アルコール変性シリコンを用いたシリコン変性ウレタンポリマーやシリコン変性ウレタンアクリレート等が挙げられる。中でもシリコン変性ウレタンアクリレートが特に好ましい。

【0060】

非反応性シリコン化合物としては、上記の反応性基を有しないシリコン化合物が挙げられる。具体的な化合物としては、ジメチルポリシロキサンとしてはTSF451、YF3800(東芝シリコン社製)、KF96A(信越化学工業社製)、SH200(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、メチルフェニルポリシロキサンとしてはTSF433、TSF434(東芝シリコン社製)、SH510、SH702(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、ポリエーテル変性シリコンとしてはTSF4440、TSF4445(東芝シリコン社製)、KF-351、KF-353(信越化学工業社製)、SH3746、SH3748(東レ・ダウコーニング・シリコン社製)、SS-2803、SS-2801(日本ユニカー社製)等が挙げられる。

【0061】

これらのシリコン化合物は、単独で用いても2種類以上用いてもよく、反応性、非反応性のものを両方用いてもよい。また他成分との相溶性等の観点から、シリコン化合物

は芳香族、脂環族、イソシアヌル酸骨格等の環構造を有するものが好ましい。環構造を有するシリコン化合物としては、フェニル基を側鎖に導入したメチルフェニルシリコン等のシリコン化合物や、反応性シリコンを用いて環構造を導入する方法も挙げられる。反応性シリコンを用いて環構造を導入する方法としては、(メタ)アクリロイル変性シリコンとスチレンを共重合してフェニル基を導入したシリコン化合物、シリコン変性ウレタンポリマーやシリコン変性ウレタンアクリレートにジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートの単量体やその三量体等を用いて環構造を導入したシリコン化合物等が挙げられる。これらの環構造を有するシリコン化合物は、さらに反応性基を有していてもよいし、有していなくてもよい。

【0062】

電離放射線硬化性組成物を含むコーティング材料中におけるシリコン化合物の含有量は、通常20重量%以下、好ましくは0.5~20重量%、さらに好ましくは1~15重量%である。シリコン化合物が20重量%より多いと塗膜がべとついたり、コストが高くなったりし、0.5重量%より少ないと剥離性の改良効果が充分ではない。

【0063】

更に、本発明に係るコーティング材料には、上述の造膜性を有する樹脂やシリコン化合物に加えて、或いはそれらの代わりに、反応性モノマー、反応性オリゴマー、顔料、光重合開始剤、重合禁止剤、着色剤、界面活性剤などを含有させてもよい。

【0064】

反応性モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ステアシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどを用いるのが好ましい。

【0065】

反応性オリゴマーとしては、エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどを用いるのが好ましい。

【0066】

光重合開始剤としては、ベンゾインエチルエーテル、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ベンゾフェノン、p-クロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントンなどを用いるのが好ましい。

【0067】

また、塗工しやすい粘度になるように、適宜溶媒を加えて塗工する。溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル系溶媒、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート等のグリコールエーテルエステル系溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル系溶媒、N-メチルピロリドン等の非プロトン性極性溶媒などが用いられる。

【0068】

次に、本発明に用いられる支持体につき説明する。支持体としては、上質紙、クラフト紙、片艶クラフト紙、純白ロール紙、グラシン紙、カップ原紙などの非塗工紙の他、無機顔料塗工層を設けたアート紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙、天然パルプを用いない合成紙なども用いることができる。特にPVCレザーの製造に用いる場合には、

200℃以上の高温での加工に対する耐熱性が必要になるため、酸性紙よりも、中性紙を使用することが好ましい。酸性紙にはサイズ剤として硫酸バンドを定着剤としたロジン系サイズ剤が用いられるが、中性紙には硫酸バンドを定着剤として使用しない中性ロジン系サイズ剤、アルキルケテンダイマー（AKD）、アルケニル無水琥珀酸（ASA）などの中性サイズ剤が用いられる。

【0069】

また、エンボス加工において、賦型性が良好で十分な強度があり、かつ適度の平滑性を有するには、パルプは針葉樹パルプと広葉樹パルプの混合系であり、少なくとも針葉樹パルプが20%以上含まれており、坪量は80～250 g/m²であることが好ましい。

【0070】

さらにこれらの支持体上に上記の造膜性を有する樹脂、またこれらの樹脂に無機顔料を添加したものからなる目止め層が施されていると、コーティング材料の染み込みによるピンホールの発生を抑えられ、平滑性も付与されるので好ましい。

【0071】

目止め層を形成するために用いられる造膜性を有する樹脂としては、ポリビニルアルコール、アクリル樹脂、スチレンアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキッド樹脂、アミノアルキッド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂などがあり、これらを混合して使用しても良い。

【0072】

添加する無機顔料としては、タルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などがあり、造膜性を有する樹脂に対して通常0.5～70重量%となるように配合する。この目止め層は、0.5～20 g/m²あればよく、少なすぎれば目止め効果を発揮せず、多すぎるとエンボス賦型性の妨げとなる。目止め材料の塗工は、後記する電離放射線硬化性樹脂組成物を含むコーティング材料と同様の方法で行われる。

【0073】

この電離放射線硬化膜層のコーティング材料は、固形分100重量部に対して通常10～1000重量部の溶剤で希釈して塗工される。溶剤の希釈により塗工に適正な粘度、例えば、25℃において10～3000 mPa・秒の粘度を付与するとともに、これを乾燥する工程においてシリコン化合物の適正な表面への移行を可能にする。

【0074】

コーティング材料の塗工方式としては、ダイレクトグラビアコート、リバースグラビアコート、グラビアオフセットコート、マイクログラビアコート、ダイレクトロールコート、リバースロールコート、カーテンコート、ナイフコート、エアナイフコート、バーコート、ダイコート、スプレーコートなどの公知の方法が用いられ、紙基材に塗工後、乾燥炉で溶剤を蒸発させて塗膜を形成させる。

【0075】

コーティング材料は、溶剤蒸発後の乾燥重量で1～40 g/m²、好ましくは5～20 g/m²となるように塗工すれば良好なエンボス賦型性が得られる。

【0076】

また、電離放射線硬化膜層は2層以上にすることにより、ピンホールがさらに少なくなるので、2層以上にすることが好ましく、この場合、最下層に無機顔料を0.5～50重量%、特に1～10重量%含有するとさらに好ましい。これに用いる無機顔料は、目止め層と同様にタルク、カオリン、シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛などである。またシリコン化合物は最上層だけでも、各層に含まれていてもよい。

【0077】

本発明に係るコーティング材料の塗工液を紙基材に塗工し乾燥した塗膜はタックフリーであるため、乾燥後は紙基材ごとブロッキングせずに巻き取ることができ、後加工のエンボスはオフラインで施すことができる。さらにエンボスロール温度とコーティング材料の軟

化温度を適当に設定することにより、コーティング材料がエンボスロールへ付着することなく、良好な賦型性が得られる。

【0078】

本発明に用いられるエンボス加工は、凹凸模様を有する金属エンボスロールを転写し賦型する方法が一般的であるが、ベルト式、平版式のプレス装置を用いても良い。エンボスロールを用いる場合、エンボスロールの雄型に対して、バックアップロールを雌型とする両面エンボスと、バックアップロールには凹凸のない片面エンボスがある。

【0079】

コーティング材料の塗工された紙基材に、これらのエンボス装置を用いて賦型を行う際には、コーティング材料の温度が50～150℃になるように加熱する。この温度は、該コーティング材料の軟化点より高く、かつ樹脂が溶融する温度より低い範囲である。加熱方式は、通常エンボスロールに蒸気を通すなどしてロール自体を加熱させるが、エンボス直前で前もってコーティング材料を加熱させるプレヒート方式も可能である。

【0080】

上記の良好なタックフリー性、賦型性を得るために、該コーティング材料の軟化点は、先に述べた通り、40℃以上、好ましくは50℃以上である。軟化点が40℃未満であると、タックフリー性、賦型性が不十分となる。

【0081】

エンボス賦型後、硬化性塗膜の側から紫外線あるいは電子線を照射し、コーティング材料を硬化させる。紫外線の光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、タングステンランプなどが用いられる。電子線の照射方式としては、スキャンニング方式、カーテンビーム方式、ブロードビーム方式などが用いられ、電子線の加速電圧は、50～300kVが適当である。

【0082】

図1は、本発明の離型紙の製造工程の一例を示す図である。図中、1は引出口ロール、2はエンボスロール、3はバックアップロール、4は巻取ロール、5は硬化性塗膜付き紙、6はエンボス付き硬化性塗膜付き紙、7はエンボス付き離型紙をそれぞれ表す。また、Aはエンボス加工工程、Bは電離放射線の照射工程をそれぞれ表す。

【0083】

次に本発明で得られた離型紙を用いて合成皮革を製造する方法について説明する。公知の方法がいずれも利用できる。例えば、PUレザーの製造方法としては、離型紙上にペースト状の表皮層用PU樹脂を塗工し、110～140℃の温度で乾燥、固化させた後、2液反応型PU系接着剤で基布と貼り合わせて、50～70℃の熟成室内で2～3日反応させた後に、離型紙を剥がしてPUレザーを製造する方法がある。また、PVCレザーの製造方法としては、離型紙上にペースト状のPVCゾルを塗工し、加熱、ゲル化させた後、さらに発泡剤入りのPVCゾルを塗工、加熱し発泡層を形成して基布と貼り合わせ、その後、離型紙を剥がしてPVCレザーを製造する方法がある。

【実施例】

【0084】

次に実施例により本発明を詳しく説明するが、本発明はその要旨を超えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

【0085】

電離放射線硬化性組成物(A)の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に、酢酸エチル206.1g及びイソホロンジイソシアネートの三量体(degussa社製、VESTANAT、T1890)133.5gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.38g、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(大阪有機化学工業社製、ビスコート300)249.3g及びジブチル錫ジラウレート0.38gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのち酢酸エチル688.9gを添加して冷却した。得られ

た反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液から酢酸エチルを留去したものの軟化温度は43℃であった。

【0086】

電離放射線硬化性組成物 (B) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン256.67g及びイソホロンジイソシアネートの三量体110gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.30g、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートの混合物（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）381.2g、1,4-ブタンジオール21.2g及びジブチル錫ジラウレート0.30gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのちメチルエチルケトン939.02gを添加して冷却した。反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液からメチルエチルケトン留去したものの軟化温度は42℃であった。

【0087】

電離放射線硬化性組成物 (C) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン256.67g及びイソホロンジイソシアネートの三量体110gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.20g、ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物146.65g、エポキシアクリレート（共栄社化学社製、エポキシエステル70PA）30.08g及びジブチル錫ジラウレート0.20gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのちメチルエチルケトン412.37gを添加して冷却した。反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液からメチルエチルケトン留去したものの軟化温度は68℃であった。

【0088】

電離放射線硬化性組成物 (D) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン256.67g及びイソホロンジイソシアネート（degussa社製、VESTANAT IPDI）110gを仕込み、80℃に昇温して溶解させた。溶液中に空気を吹き込んだのち、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.40g、ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物448.53g及びジブチル錫ジラウレート0.40gを仕込んだ。80℃で5時間反応させたのちメチルエチルケトン1046.57gを添加して冷却した。反応生成液は赤外吸収スペクトル分析の結果、イソシアネート基の吸収が消滅していることを確認した。反応生成液からメチルエチルケトン留去すると粘ちょうな液体であり、軟化温度は測定不能であった。

【0089】

電離放射線硬化性組成物 (E) の調達；

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとジペンタエリスリトールペンタアクリレートとの混合物（日本化薬社製、KAYARAD DPHA）をそのまま使用した。

【0090】

造膜性を有する樹脂 (a) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にイソボルニルメタクリレート30g、メチルメタクリレート65g、グリシジルメタクリレート5g、トルエン200gに溶解した溶液を加熱して、65℃に昇温した時、及び65℃に達してから2時間後にそれぞれ2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）を0.5gずつ添加し、更に65℃で5時間反応して共重合体を得た。その後空気を吹き込みながら、108℃まで断続的に昇温し、ハイドロキノンモノメチルエーテル0.2g、トリフェニ

ルホスフィン 0.2 g を添加した後、アクリル酸を 2.5 g 添加して 5 時間反応してアクリロイル基を有する造膜性を有する樹脂を得た。

【0091】

造膜性を有する樹脂 (b) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に 4-ヒドロキシエチルメタクリレート 5 g、イソボルニルメタクリレート 20 g、メチルメタクリレート 75 g、メチルエチルケトン 200 g、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.5 g を入れ、65℃で 6 時間重合を行った。その後空気を吹き込み、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.2 g、ジブチル錫ジラウレート 0.2 g を添加した後、イソシアネート基含有アクリレート (香川ケミカル社製、VI-1) を 10.7 g 添加した後、80℃に昇温後 5 時間反応して、アクリロイル基を有する造膜性を有する樹脂を得た。

【0092】

造膜性を有する樹脂 (c) の調達；

メタクリル酸エステル樹脂の市販品 (クラレ社製、パラペット GF) をそのまま使用した。

【0093】

シリコン化合物 (α) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器にメチルエチルケトン 23.3 g 及びイソホロンジイソシアネート 10 g、ペンタエリスリトールテトラアクリレートとペンタエリスリトールトリアクリレートの混合物 20.4 g、及びジブチル錫ジラウレート 0.10 g、ヒドロキノンモノメチルエーテル 0.10 g を仕込み、溶液中に空気を吹き込んだ後 25℃で 3 時間反応後、80℃まで断続的に昇温しながら 5 時間反応して得られた反応物に、アルコール変性シリコン (チッソ社製 FMDA 21) 240.8 g を添加してさらに 5 時間反応させたのちメチルエチルケトン 609.3 g を添加して冷却し、アクリロイル基とシリコンを含有するシリコン変性ウレタンアクリレートを得た。

【0094】

シリコン化合物 (β) の合成；

攪拌機、還流冷却器、滴下漏斗及び温度計を取り付けた反応器に 2-ヒドロキシエチルメタクリレート 10 g、スチレン 40 g、メタクリル変性シリコン (チッソ社製 FM0711) 40 g、ラウリルメルカプタン 2 g をメチルエチルケトン 200 g に溶解した溶液を加熱して、65℃に昇温した時、及び 65℃に達してから 2 時間後にそれぞれ 2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) を 0.6 g ずつ添加し、更に 65℃で 5 時間反応して共重合体を得た。これにイソホロンジイソシアネート 22.2 g とペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 57.1 g とを 25℃で 3 時間反応後、80℃まで断続的に昇温しながら 5 時間反応させて得られた付加物 79.3 g を添加し、80℃で 5 時間反応しアクリロイル基とシリコンを有する共重合体を得た。

【0095】

シリコン化合物 (γ) の調達；

ポリエーテル変性シリコンの市販品 (日本ユニカー社製、SS-2803) をそのまま使用した。

【0096】

<支持体の予備処理工程>

支持体として坪量 125 g/m² の中性紙を用い、目止め層用の被覆材として、下記組成シリカ入りのアクリル樹脂を、バーコーターで乾燥後の塗膜厚みが 5 g/m² となるように塗工した。塗工後 110℃で 1 分乾燥した。

【0097】

[アクリル樹脂]

スチレン・アクリルエマルジョン (星光ポリマー社製、X-436) 25 重量部

水溶性アクリル樹脂（ジョンソンポリマー社製、PDX-6102）25重量部
シリカ（富士シリシア化学社製、サイシリア350）10重量部、
イソプロピルアルコール 25重量部
水 25重量部

【0098】

<コーティング材料用組成物1の調製>

前記の電離放射線硬化性組成物（A）30重量部、造膜性を有する樹脂（b）60重量部及びシリコン化合物（ β ）10重量部（前述重量部はいずれも固形分重量部）を混合して組成物1を調整した。該組成物の一部をサンプリングして軟化温度を測定したところ76℃であった。

【0099】

<コーティング材料用組成物2～9の調製>

組成物1の調製と同様の方法で、表1に示す各種の電離放射線硬化性組成物（A～E）、造膜性を有する樹脂（a～c）、シリコン化合物（ $\alpha \sim \gamma$ ）及び無機顔料としてシリカ（富士シリシア化学社製、サイシリア350）を、表1に示す配合割合（固形分重量部）で混合した。得られた混合物について軟化温度を測定し、その結果を表1の最右欄に記載した。

【0100】

<実施例1>

組成物1に対して、該組成物の固形分100重量部に付き光重合開始剤（チバスペシャリティーケミカルズ社製、イルガキュア907）を3重量部、希釈溶剤としてメチルエチルケトン（固形分濃度が30重量%となるように添加した。得られた混合物を目止め層を施さない中性紙に、バーコーターで塗工を行い、塗膜厚さが乾燥後約5～10 g/m²となるように塗工し、110℃で1分間加熱蒸発乾燥した。その後、エンボス加工した。エンボスは、凹凸模様を有する金属エンボスロールに対して、雌型の付いたペーパーロールをバックアップロールとして加圧して行った。

【0101】

このエンボスロールの特定部分（3mm×3mm）についての凹凸を、三次元表面粗さ測定機（東京精密社製サーフコム590A）で測定したところ、中心面平均粗さ（Ra）は12.99 μ m、十点平均値（Rz）は65.78 μ mであった。

【0102】

この時のエンボスロール温度は120℃とし、支持体と乾燥塗膜に同時にエンボス加工を行い、乾燥塗膜面だけでなく、支持体の裏面側にまで良好な賦型を入れ、コーティング面だけでなく紙の裏側にまでも凹凸が充分賦型されていることを確認した。ついで出力120 W/cmの高圧水銀灯を用い、600 mJ/cm²の紫外線照射を行い、塗膜を硬化させ、離型紙を得た。

得られた離型紙につき、エンボス賦型性、耐熱性、剥離性を測定した。結果を表2に示す。

【0103】

<実施例2～6>

表2に示す支持体（目止め層有り、又は無しの中性紙）に、表2の1層目欄に示す各組成物を実施例1と同様にして塗工・乾燥した。乾燥後、さらに表2の2層目欄に示す各組成物を同様にして塗工・乾燥した。その後、実施例1と同様にしてエンボス加工した。得られた離型紙につき、エンボス賦型性、耐熱性、剥離性を測定した。結果を表2に示す。

【0104】

<比較例1～3>

表2に示す支持体（目止め層有り、中性紙）に、表2の1層目欄に示す各組成物を実施例1と同様にして塗工・乾燥した。乾燥後、さらに表2の2層目欄に示す各組成物を同様にして塗工・乾燥した。その後、実施例1と同様にしてエンボス加工した。得られた離型紙につき、エンボス賦型性、耐熱性、剥離性を測定した。結果を表2に示す。

【0105】

<エンボス賦型性>

エンボスロール特定部分に相当するエンボスが賦型された離型紙の凹凸を、三次元表面粗さ測定機を用いて測定し、下記の基準で評価した。

【0106】

- ◎ : R a、R z のいずれもエンボスロールの値に対して85%以上
- : R a、R z のいずれもエンボスロールの値に対して70%以上で、かついずれかは85%以上
- △ : R a、R z のいずれもエンボスロールの値に対して70%以上85%未満
- × : R a、R z のいずれかがエンボスロールの値に対して70%未満

【0107】

<PVCレザーの製造>

工程離型紙の表面に下記組成の塩化ビニルゾルをバーコーターで100 g/m²塗工し、220℃で3分間加熱硬化してレザーシートを形成させて剥離した。

【0108】

ポリ塩化ビニル (ペーストレジン)	100重量部
ジオクチルフタレート	60重量部
発泡剤 (アゾジカーボンアミド)	3重量部
酸化防止剤 (共同薬品社製、KF-80A-8)	3重量部
炭酸カルシウム	10重量部

【0109】

<耐熱性>

上記したレザーシートを形成し、剥離する操作を5回繰り返す、離型紙の型崩れと支持体の劣化を観察し、下記の基準で評価した。

- : 5回目まで賦型の崩れがまったく無い
- △ : 賦型の崩れや表面変化が起こり、5回目までに使用できなくなる
- × : 賦型の崩れ、または支持体の劣化による破断で1回しかもたない

【0110】

<繰返剥離性>

工程離型紙の表面に以下の配合の1液ポリウレタンをバーコーターで乾燥後20 g/m²となるように塗工し、120℃で2分間加熱乾燥した。

[1液ポリウレタン]

主剤 (大日本インキ社製、CRISVON、7367SL)	100重量部
カラー (大日本インキ社製、DAILAC、TV-COLOR)	15重量部
溶剤 (メチルエチルケトン)	30重量部
溶剤 (ジメチルホルムアミド)	10重量部

引き続き、下記配合の2液ウレタン接着剤をバーコーターで乾燥後20 g/m²となるように塗工し、その上からバックスキンを貼付させた後、120℃で2分間接着剤を加熱硬化し、さらに50℃で24時間熟成させPUレザーシートを形成させた。

[2液ウレタン接着剤]

主剤 (大日本インキ社製、CRISVON、4070)	100重量部
硬化剤 (大日本インキ社製、CRISVON、NX)	50重量部
促進剤 (大日本インキ社製、CRISVON、ACCEL、HM)	3重量部
溶剤 (トルエン)	80重量部
溶剤 (酢酸エチル)	40重量部

得られたPUレザーシートに対して、引張試験機 (オリエンテック社製テンシロンRTC-1310A) を用いてレザーシート15mm幅を300mm/分の速度で離型紙から180度剥離し、剥離強度を測定した。これを5回繰り返して行い、下記の基準で剥離性を評価した。

【0111】

- ◎ : 5 回目まで剥離強度がすべて 1 N 未満で殆ど剥離性が変化しない
- : 5 回目まで剥離可能だが、やや剥離性が悪化し、剥離強度は 1 N 以上に増加する
- △ : 剥離性がかなり悪化し、5 回目までに剥離できなくなる
- × : 1 回目から剥離できない

【 0 1 1 2 】

【表1】

[表1]	コーティング材料(固形分重量部)													コーティング材料の軟化温度(°C)	
	電離放射線硬化性組成物						造膜性を有する樹脂				シリコン化合物				無機顔料
A	B	C	D	E	a	b	c	α	β	γ					
組成物1	30	-	-	-	-	-	60	-	-	10	-	-	76		
組成物2	-	-	40	-	-	-	-	50	10	-	-	-	87		
組成物3	-	35	-	-	-	60	-	-	-	-	5	-	80		
組成物4	-	-	80	-	-	-	10	-	10	-	-	-	75		
組成物5	60	-	-	-	-	30	-	-	-	-	10	-	64		
組成物6	50	-	-	-	-	-	-	30	-	10	-	10	58		
組成物7	-	-	-	-	70	-	20	-	10	-	-	-	35		
組成物8	-	-	-	40	-	-	-	50	10	-	-	-	40		
組成物9	-	-	-	-	20	-	-	70	-	-	10	-	68		

【0113】

【表2】

【表2】	離型紙の構成				評価		
	支持体	目止め層	コーティング材料層		エンボス賦型性	耐熱性	(繰返)剥離性
			1層目	2層目			
実施例1	中性紙	無し	組成物1	-	△	△	△
実施例2	中性紙	無し	組成物5	組成物2	○	△	○
実施例3	中性紙	無し	組成物2	組成物4	△	○	○
実施例4	中性紙	無し	組成物6	組成物3	◎	○	△
実施例5	中性紙	有り	組成物5	組成物4	○	○	◎
実施例6	中性紙	有り	組成物1	組成物5	○	△	◎
比較例1	中性紙	有り	組成物7	組成物7	×	○	○
比較例2	中性紙	有り	組成物5	組成物8	×	×	○
比較例3	中性紙	有り	組成物9	組成物9	△	×	△

【0114】

表1及び表2から以下のことが明らかである。

(1) 実施例1～6においては、エンボス賦型性、耐熱性、繰返剥離性ともに良好である。

(2) 比較例1においては、コーティング材料の軟化温度が低く、エンボス賦型性不良である。

(3) 比較例 2 においては、本発明の電離放射線硬化性組成物を用いていないため、エンボス賦型性が不良である。

(4) 比較例 3 においては、コーティング材料の軟化温度は高いが、本発明の電離放射線硬化性組成物を用いていないため、耐熱性が不良である。

【産業上の利用可能性】

【0115】

本発明のエンボス付き離型紙は合成皮革の製造に利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【0116】

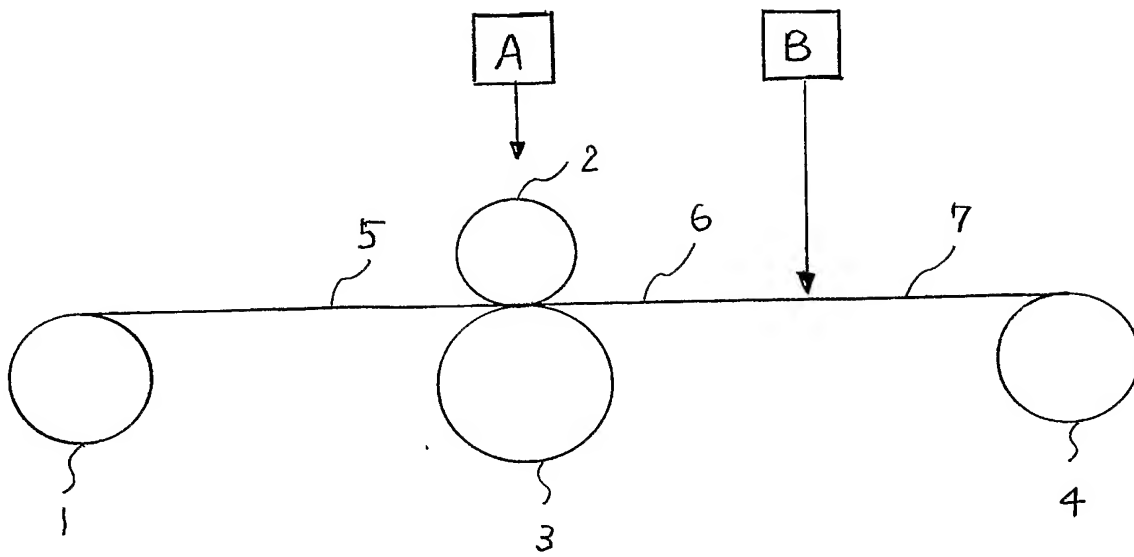
【図 1】 本発明の離型紙の製造工程の一例を示す図である。

【符号の説明】

【0117】

- 1：引出ロール
- 2：エンボスロール
- 3：バックアップロール
- 4：巻取ロール
- 5：硬化性塗膜付き紙
- 6：エンボス付き硬化性塗膜付き紙
- 7：エンボス付き離型紙
- A：エンボス加工工程
- B：電離放射線の照射工程

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書**【要約】****【解決手段】**

少なくとも支持体である紙と、電離放射線硬化膜の層構成を有し、且つ該硬化膜にエンボスが施されていることを特徴とする合成皮革製造用エンボス付き離型紙において、該硬化膜は、イソシアネート化合物と、（メタ）アクリロイル基を有して且つイソシアネート化合物と反応し得る（メタ）アクリル化合物との反応生成物であって、軟化点が40℃以上の電離放射線硬化性組成物を含むコーティング材料を電離放射線により硬化させたものであるエンボス付き離型紙。

【効果】

本発明の離型紙は、エンボス賦型性、耐熱性、剥離性ともに良好であり、P Uレザー、P V Cレザーなど合成皮革の製造に有用である。

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 6 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 9 6 8]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 0 月 1 0 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区芝五丁目 3 3 番 8 号
氏 名	三菱化学株式会社

特願 2 0 0 3 - 4 3 2 6 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 8 9 7]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

新規登録

東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号

大日本印刷株式会社